

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-185304

⑬ Int. Cl. 4

C 08 F 6/10

識別記号

MFU

庁内整理番号

7311-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)7月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 変性重合体の取得方法

⑯ 特願 昭63-7595

⑰ 出願 昭63(1988)1月19日

⑱ 発明者 白木 利典 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発明者 星 進 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

## 明細書

## 1. 発明の名称

変性重合体の取得方法

## 2. 特許請求の範囲

炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジエン及び/又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて得られた重合体の活性末端に極性基含有化合物を反応させ、重合体鎖中に極性基含有原子団が結合した変性重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去する方法において、

(1) 変性重合体又はその水添物の溶液に炭酸ガスを、

(a) ガス状態で該溶液に添加して混合溶解させ

る

又は、

(b) 炭化水素溶媒或いは炭化水素溶媒に可溶性の溶媒に溶解させた状態で該溶液に添加して混合する

ことにより変性重合体又はその水添物の溶液の

## pHを4~10の範囲に調整する工程

(2) 前記変性重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程

(3) 前記変性重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去する工程

の組合せによつて変性重合体又はその水添物を取得する方法

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、色調、透明性に優れ、又添加剤による色調変化のない変性重合体又はその水添物の取得方法に関する。

## 〔従来の技術〕

共役ジエンとビニル芳香族炭化水素からなるプロック共重合体は、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が少ない場合、透明で加硫をしなくとも加硫された天然ゴム或いは合成ゴムと同様の弾性を常温にて有し、しかも高温で熱可塑性樹脂と同様の加工性を有することから、履物、プラスチック

改質、アスファルト、粘接着分野等で広く利用されている。又、比較的ビニル芳香族炭化水素含有量が多い場合は、透明で耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂が得られることから、食品包装容器分野を中心に近年その使用量が増加すると同時に用途も多様化しつつある。

しかしながら、かかるプロック共重合体は色調が劣り、成形品が黄色味を呈すという欠点を有する。そのためこの欠点を改良する方法がいくつか試みられている。例えば、特公昭 54-2679 号公報には活性プロック共重合体の炭化水素溶媒に、水／炭酸ガス／フェノール性酸化防止剤を加えた後に 150～200℃の範囲の温度で処理して溶媒を直接脱溶媒する方法が記載されており、特公昭 55-7459 号公報にはプロック共重合体の炭化水素溶液を加熱、もしくは加熱水と混合して溶剤をストリッピングする以前に有機酸化合物の水溶液と接触させる方法が記載されている。又特開昭 58-168612 号公報には重合体にホウ酸を添加した後安定剤を添加して重合体を回収する方法が記載さ

- 3 -

炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジエン及び／又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて得られた重合体の活性末端に極性基含有化合物を反応させ、重合体鎖中に極性基含有原子団が結合した変性重合体又はその水添物の溶液から溶媒をスチームストリッピングすることにより除去する方法において、

- (1) 変性重合体又はその水添物の溶液に炭酸ガスを、
  - (a) ガス状態で該溶液に添加して混合溶解させる
  - 又は、
  - (b) 炭化水素溶媒或いは炭化水素溶媒に可溶性の溶媒に溶解させた状態で該溶液に添加して混合する
 ことにより変性重合体又はその水添物の溶液の pH を 4～10 の範囲に調整する工程
- (2) 前記変性重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程
- (3) 前記変性重合体又はその水添物の溶液から溶

れている。

〔発明の解決すべき問題点〕

しかしながら、これらの方針により色調は改良されるもののまだ不十分であり、透明性に劣つたり、添加剤により変色すると云う問題点を有する。

この様な現状において、本発明者らは色調及び透明性に優れ、添加剤により変色しない重合体を得る方法について検討を進めた結果、重合体溶液から溶媒をスチームストリッピング法によつて除去するに際し、特定の工程の組合せと、特定の酸の使用により色調等に優れた重合体の得られることを見い出し、特願昭 62-212715 及び特願昭 62-212716 で提案した。本発明者らは更に検討を進め、重合体鎖中に極性基含有原子団が結合した変性重合体溶液に安定剤を添加する前に炭酸ガスを添加して pH を特定の範囲に調整することにより色調が更に優れた変性重合体の得られることを見い出し、本発明を完成するに至つた。

〔問題点解決の手段〕

即ち、本発明は、

- 4 -

溶媒をスチームストリッピングすることにより除去する工程

の組合せによつて変性重合体又はその水添物を取得する方法に関する。

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の方法においては、炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として共役ジエン及び／又はビニル芳香族炭化水素を重合せしめて重合体溶液を製造する。共役ジエン又はビニル芳香族炭化水素の重合体は公知のいずれかの方法でも製造することができ、共役ジエン又はビニル芳香族炭化水素を不活性炭化水素溶媒中で有機リチウム化合物によりアニオン重合することによつて製造することができる。

共役ジエン及びビニル芳香族炭化水素をモノマーとする場合、得られる重合体中の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との組成比は特に制限はないが、一般に 99.9 : 0.1～0.1 : 99.9、好ましくは 98.2～5 : 95 の範囲で変化させることができる。

共役ジエン及びビニル芳香族炭化水素からなる重

合体は、ランダム共重合体であつてもプロック共重合体であつてもよく、これらは公知のいずれかの方法で不活性な炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物によりアニオン重合することにより製造できる。

例えば、ランダム共重合体は米国特許 3094514 号明細書に記載されている様に、共役ジエン及びビニル芳香族炭化水素の混合物を通常の重合速度より遅い速度で重合器に供給することにより製造できる。又、米国特許 3451988 号明細書に記載されている様に、後述する極性化合物やランダム化剤の存在下に共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の混合物を共重合させてランダム共重合体を製造することができる。

本発明で使用される共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのプロック共重合体又はその水添物のビニル芳香族炭化水素含有量は、一般に 5~95 重量%、好ましくは 10~90 重量%である。

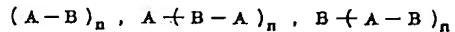
プロック共重合体の製造方法としては、例えば特公昭 36-19286 号公報、特公昭 43-17979 号公

- 7 -

X は多官能有機リチウム化合物等の開始剤の残基を示す。m 及び n は 1 以上の整数である。) で表わされるプロック共重合体として得られる。尚、上式において、ビニル芳香族炭化水素を主とする重合体プロックとはビニル芳香族炭化水素を 50 重量% 以上含有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合体プロック及び/又はビニル芳香族炭化水素単独重合体プロックを示し、共役ジエンを主とする重合体プロックとは共役ジエンを 50 重量% を超える量で含有する共役ジエンとビニル芳香族炭化水素との共重合体プロック及び/又は共役ジエン単独重合体プロックを示す。共重合体プロック中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、又テーパー状に分布してもよい。又、該共重合体部分はビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び/又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存してもよい。本発明で使用するプロック共重合体は上記一般式で表わされるプロック共重合体の任意の混合物でもよい。

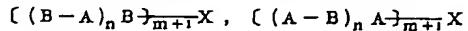
- 9 -

報、特公昭 46-32415 号公報、特公昭 49-36957 号公報、特公昭 48-2423 号公報、特公昭 48-4106 号公報、特公昭 56-28925 号公報、特公昭 51-49567 号公報、特開昭 59-166518 号公報、特開昭 60-186577 号公報などに記載された方法があげられる。これらの方により、プロック共重合体は一般式、



(上式において、A は数平均分子量が 3,000~500,000、好ましくは 5,000~300,000 のビニル芳香族炭化水素を主とする重合体プロックであり、B は数平均分子量が 1,000~500,000、好ましくは 3,000~300,000 の共役ジエンを主とする重合体プロックである。A プロックと B プロックとの境界は必ずしも明確に区別される必要はない。又、n は 1 以上の整数である。)

あるいは一般式



(上式において、A, B は前記と同じであり、

- 8 -

この様にして得られたプロック共重合体はビニル芳香族炭化水素の含有量が 60 重量% 以下、好ましくは 55 重量% 以下の場合は熱可塑性弾性体としての特性を示し、ビニル芳香族炭化水素の含有量が 60 重量% を超える場合、好ましくは 65 重量% 以上の場合は熱可塑性樹脂としての特性を示す。

本発明の方法で用いるビニル芳香族炭化水素としてはステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\beta$ -メチルステレン、 $\alpha$ -tert-ブチルステレン、1,3-ジメチルステレン、 $\alpha$ -メチルステレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラゼンなどがあるが、特に一般的なものとしてはステレンが挙げられる。これらは 1 種のみならず 2 種以上混合して使用してもよい。

本発明で用いる共役ジエンとは、1 対の共役二重結合を有するジオレフインであり、たとえば 1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジ

-15-

- 10 -

エンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。炭化水素溶液としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペントン、メチルシクロペントン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或いはベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物であり、例えばエチルリチウム、ローブロピルリチウム、イソブロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソブレニルジリチウムなどがあげられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。

- 11 -

リウムまたはナトリウムプロキシドなどがあげられる。

本発明の方法において重合体を製造する際の重合温度は一般に-10℃ないし150℃、好ましくは40℃ないし120℃である。重合に要する時間は条件によつて異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.5ないし10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスをもつて置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに充分な圧力の範囲で行えればよく、特に限定されるものではない。さらに重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるよう不純物、たとえば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないよう留意する必要がある。

この様にして得られた重合体の数平均分子量は、一般に5,000～5,000,000、好ましくは10,000～1,000,000である。又重合体溶液中の炭化水素の量は、一般に重合体100重量部に対して50重量部～2000重量部である。尚、重合体の性質によつ

本発明においては重合速度の調整、重合した共役ジエン部のミクロ構造(シス、トランス、ビニルの比率)の変更、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の反応性比の調整などの目的で極性化合物やランダム化剤を使用することができる。極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどがあげられる。適当なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジエニルエーテル及びテトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテルである。アミン類としては第三級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの外、環状第三級アミンなども使用できる。ホスフイン及びホスホルアミドとしてはトリエニルホスフイン及びヘキサメチルホスホルアミドがある。ランダム化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸カリウムまたはナトリウム、カ

- 12 -

では重合体が炭化水素溶媒に不溶で懸濁状の状態で得られる場合もあるが、本発明においてはこれらも重合体溶液とよぶことにする。

上記の様にして得られた重合体は、重合体の活性末端に極性基含有化合物を反応させ、重合体鎖中に極性基含有原子団が結合した変性重合体を製造する。ここで極性基含有原子団とは、塩素、酸素、ケイ素、リン、硫黄、スズから選ばれる原子を少なくとも1種含有する原子団を云う。具体的には、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルトイド基、イソシアネット基、イソチオネアネット基、ハロゲン化ケイ素基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルキルスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる

- 13 -

- 16 -

- 14 -

極性基を少なくとも 1 種含有する原子団があげられる。より具体的には、特願昭 61-129179 号に記載された末端変性処理剤を用いることができ、該明細書に記載された末端変性処理剤は本発明の範囲内である。極性基含有原子団を付与するための末端変性処理剤は、重合体末端のリチウム金属 1 原子当量に対して 0.1~10 モル、好ましくは 0.2~5 モル使用される。本発明において特に好ましい変性重合体は、少なくとも 1 つの重合体鎖末端に極性基含有原子団が結合した末端変性重合体である。かかる末端変性重合体の製造においては、末端変性処理剤は、重合体末端のリチウム金属 1 原子当量に対して 0.5~2 モル、好ましくは 0.7~1.3 モル使用される。

又、本発明においては、上記で得られた重合体を水添反応（水素添加反応）により部分的に、或いは選択的に水添することができる。水添率は任意に選定することができ、未水添重合体の特性を維持しながら耐熱劣化性等を向上させる場合には共役ジエンに基づく脂肪族二重結合を 3 %以上、

- 15 -

特公昭 42-8704 号公報、特公昭 43-6636 号公報、あるいは特開昭 59-133203 号公報、特開昭 60-220147 号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、水添物を得、本発明に供する水添プロック共重合体を合成することができる。その際、プロック共重合体中の共役ジエン化合物に基づく脂肪族二重結合の水添率は、反応温度、反応時間、水素供給量、触媒量等を調整することにより任意の値にコントロールである。

本発明の第一工程は、上記の変性重合体又はその水添物の溶液に炭酸ガスを添加する工程である。炭酸ガスは、(a) ガス状態で該溶液に添加して混合し、溶解させるか又は (b) 炭化水素溶媒或いは炭化水素溶媒に可溶性の溶媒に溶解させた状態で該溶液に添加して混合する方法により添加させる。かかる添加方法の方が、炭酸水を添加する方法より色調の良好な重合体を得る上で好ましい。上記方法により重合体又はその水添物の溶液と炭酸ガス又はその溶液を混合する装置は特に制限はなく公

80 %未満、好ましくは 5 %以上、75 %未満水添することが、又耐熱劣化性及び耐候性を向上させる場合には 80 %以上、好ましくは 90 %以上水添することが推奨される。この場合、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体プロック A 及び必要に応じて共役ジエン化合物を主体とする重合体プロック B に共重合されているビニル芳香族化合物に基づく芳香族二重結合の水添加率については特に制限はないが、水素添加率を 20 %以下にするのが好ましい。該水添プロック共重合体中に含まれる未水添の脂肪族二重結合の量は、赤外分光度計、核磁気共鳴装置等により容易に知ることができる。水添反応に使用される触媒としては、(1) Ni, Pt, Pd, Ru 等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等の担体に担持させた担持型不均一系触媒と、(2) Ni, Co, Fe, Cr 等の有機酸塩又はアセチルアトン塩と有機 Al 等の還元剤とを用いるいわゆるチーグラー型触媒、あるいは Ru, Rh 等の有機金属化合物等のいわゆる有機錯触媒等の均一触媒が知られている。具体的な方法としては

- 16 -

知のものいすれでも使用できる。例えば、攪拌羽根方式の容器型混合機、スタティックミキサー、ホモミキサー等のラインミキサーなどが使用できる。炭酸ガスを溶解させる炭化水素溶媒と同種のものが使用できる。又、炭化水素溶媒に可溶性の溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、トリオキサン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酸酸メチル、プロピオノ酸メチル等のエステル類、ニトロベンゼン、アニリン等の含窒素化合物類、ジメチルスルホキシド、プロパンスルトン等の含硫黄化合物類などが使用できる。これらの溶媒のうち、重合体の重合に使用した炭化水素溶媒と同種の溶媒を使用するのが好ましい。

本発明においては、第二工程において炭酸ガスの添加により重合体又はその水添物の溶液の pH を 4~10、好ましくは 5~9、更に好ましくは 6~8 の範囲に調整する。pH がこの範囲外であると色調に劣るため好ましくない。ここで重合体又

- 17 -

-17-

- 18 -

はその水添物の溶液のpHとは、該溶液の一部を採取し、該溶液と同重量の蒸留水(pH 7.0±0.5のもの)を該溶液と充分混合した後、静置して二層分離した水層のpHで表示するものとする。pHは、ガラス電極式水素イオン濃度計(pHメーター)を用いて測定できる。

本発明においては、第一工程或いはその前後で変性重合体又はその水添物の溶液に、(a)水、(b)アルコール、(c)有機酸から選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加することができる。アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコールの他、炭素数6~0<sub>18</sub>の高級アルコール、多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等)が使用できる。又、本発明で使用する有機酸は広い意味で酸性を有する有機化合物で、カルボン酸、スルホン酸、スルファン酸、フェノールなどの化合物があげられるが、好ましくはカルボキシル基を含有する有機化合物であつて以下のものが好ましい。

#### (1) 炭素数8以上の脂肪酸

- 19 -

リチウム化合物に対して当モル以上、好ましくは1.5モル以上である。前記添加剤が水及びアルコールの場合の添加量は、好ましくは1.5モル~1000モル、更に好ましくは2.0モル~500モルである。又前記添加剤が有機酸の場合の添加量は好ましくは0.05~10モル、更に好ましくは0.2~5モルである。

次に、本発明の第二工程は、上記の変性重合体又はその水添物の溶液に安定剤を添加する工程である。安定剤をこの段階で添加するのは、次の工程で溶媒を除去する際に変性重合体が酸化的劣化や熱的劣化を起こすのを防止する上で有効である。これらはそのまま重合体溶液に添加しても、また炭化水素溶媒に溶解して添加してもよい。安定剤としては、従来から使用されてきた公知の安定剤のいずれでもよく、フェノール系、有機ホスフエート系、有機ホスファイト系、アミン系、イオウ系等の種々の公知の酸化防止剤が使用される。安定剤は一般に変性重合体100重量部に対して0.001~10重量部の範囲で使用される。尚、本発明にお

#### (2) ロジン酸

#### (3) オキシカルボン酸

#### (4) 芳香族カルボン酸

本発明で好適に用いられる脂肪酸の具体例としてはオクチル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリステン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸、ベヘン酸、ヒマシ硬化脂肪酸、牛脂脂肪酸あるいはこれらの混合物があげられる。ロジン酸はその水添物でもよい。オキシカルボン酸としては、分子中に少なくとも1つのヒドロキシ基と少なくとも1つのカルボキシル基を有する化合物であり、例えばグリコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸、オキシ吉草酸、2-ヒドロキシステアリン酸、サリチル酸、ローオキシケイ皮酸、あるいはこれらの混合物などがあげられる。芳香族カルボン酸としては安息香酸、クロロ安息香酸、アミノ安息香酸、ケイ皮酸、フェニル酢酸あるいはこれらの混合物などがあげられる。

これら添加剤の総量として重合に使用した有機

- 20 -

いて第二工程は第一工程と同時に実施してもよい。

次に、本発明の第三工程は、前記変性重合体又はその水添物の溶液から溶媒をステームストリッピングすることにより除去し、重合体がクラム状で水中に分散したスラリーを得る工程である。このステームストリッピング工程における具体的な処理方法は、従来知られている方法のいずれか適当な方法をとればよく、特に制限はない。

ステームストリッピングの際、クラム化剤として界面活性剤を使用するのが一般的であり、その様な界面活性剤としては次の様なものが一例としてあげられる。

#### (II) アニオン界面活性剤

アルキル(炭素数9~20)ベンゼンスルホン酸塩(Na, K, NH<sub>4</sub>)、高級アルコール(炭素数6~20)硫酸エステル塩(Na, K, NH<sub>4</sub>)、炭素数6~22の脂肪酸又はロジン酸の塩(Na, K, NH<sub>4</sub>)、ポリオキシエチレン脂肪アルコール(炭素数12~20)エーテルサルファート(Na, K, NH<sub>4</sub>)、アルキル(炭素数1~20)フェノールポリエチレンオキサイドリ

- 21 -

-18-

- 22 -

ン酸エステル又はその塩 (Na, K, NH<sub>4</sub>)、高級アルコール (炭素数 6~20) ポリエチレンオキサイドリシン酸エステル又はその塩 (Na, K, NH<sub>4</sub>)、ジイソブチレンと無水マレイン酸の共重合体及びその塩 (Na, K, NH<sub>4</sub>)、ステレンと無水マレイン酸の共重合体及びその塩 (Na, K, NH<sub>4</sub>)

(ii) カチオン界面活性剤

炭素数 6~22 の脂肪酸のアミン塩又はアミドピリジウム塩、アルキル (炭素数 1~20) アンモニウムハライド、アルキル (炭素数 6~22) アミンペンジルハライド

(iii) 非イオン界面活性剤

ソルビタン脂肪酸 (炭素数 6~22) エステル、ポリエチレンオキサイドグリセリン脂肪酸 (炭素数 6~22) エステル、ポリエチレンオキサイド高級アルコール (炭素数 6~20) エーテル、ポリエチレンオキサイドアルキル (炭素数 1~20) フエノールエーテル、ポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドとのブロックポリマー (平均分子量 1000 以上、ポリエチレンオキサイドの含

- 23 -

クリュー押出機式絞り脱水機が、脱水効率及び作業性の点で好ましい。第四工程においてクラム中の含水率を 1 重量% 未満にするには、脱水処理時間が長くなりすぎたり、水絞機による剪断力で重合体がゲル化したり、或いはシャツ解したりするため好ましくない。又、含水率が 30 重量% を超えるとリチウムの残存量が多くなる。第三工程で得られるスラリー化したクラムを、予め回転式スクリーン、振動スクリーン、遠心脱水機等により含水率 35~60 重量% まで水切りしてから圧縮水絞機に導入するのが好ましい。

次に、前記で得られた変性重合体又はその水添物を乾燥し、含水率を 1 重量% 未満、好ましくは 0.5 重量% 以下、更に好ましくは 0.1 重量% 以下にする (以後、この工程を第五工程と呼ぶ)。ここで乾燥するとは、スクリュー押出機型或いはニードル型乾燥機、エキスパンダー乾燥機、熱風乾燥機の少なくとも 1 種の乾燥機により含水率を 1 重量% 未満にすることを云う。特に好適な乾燥機は 1 軸又は 2 軸等の多軸スクリューベント押出機

有量が 5~90 重量% )

これら界面活性剤は、ストリッピング帯の水に対して一般に 0.1~3000 ppm 添加される。これら界面活性剤に加えて、Li, Na, K, Mg, Ca, Al, Zn などの金属の水溶性塩をクラムの分散助剤として用いることもできる。

水中に分散したクラム状の重合体の濃度は、一般に 0.1~20 重量%、好ましくは 0.5~15 重量%、更に好ましくは 1~10 重量% (ストリッピング帯の水に対する割合) であり、この範囲であれば運転上の支障をきたすことなく、良好な粒径を有するクラムを得ることができる。

次に、前記で得られた水分を含む変性重合体又はその水添物のクラムを脱水し、含水率を 1~30 重量%、好ましくは 2~20 重量%、更に好ましくは 2~10 重量% にする (以後この工程を第四工程と呼ぶ)。ここで水を含むクラムを脱水するとは、ロール、バンパリー式脱水機、スクリュー押出機式絞り脱水機等の圧縮水絞機で脱水することを云う。本発明においては一軸または二軸等の多軸ス

- 24 -

型乾燥機であり、L/D (スクリュー長さ/径) が 10~40 のものが使用できる。第五工程における含水率が 1 重量% 以上の場合には、重合体を成形する際に発泡したり、シルバー等の外観不良を発生したりするため好ましくない。第五工程において、発泡したクラム状、粒状或いは粒末状の形態で重合体を得ることもでき、又ストランド状やペレット状で得ることもできる。

本発明において第四工程と第五工程を、脱水機と乾燥機とが 1 体化された装置で実施することもできる。この様な装置として好適なものは、脱水用のスリントを少なくとも 1 個、好ましくは 2~4 個有し、脱気用のペント部を少なくとも 1 個、好ましくは 2~4 個有する 2 軸以上のペント押出機があげられる。かかる構造のペント押出機としては L/D = 15~50 程度のものが好ましく、スクリューのかみ合い構造は、かみ合い、非かみ合い、いずれでも可能であり、また回転方向については同方向、異方向いずれでもよい。この様なペント押出機のスクリュー回転数、シリンドー加熱温度、

- 25 -

-19-

- 26 -

ペント部の圧力は、押出能力、重合体の特性(粘度や熱安定性)、製品の品質等を勘案して選定されるが、一般にスクリュー回転数20~500回転/分、好ましくは30~400回転/分、シリンダー温度100~300°C、好ましくは130~260°C、ペント部圧力は大気圧~10mmHg絶対圧、好ましくは500~50mmHg絶対圧の範囲から選定される。

前述の第一工程から第五工程の処理を経て最終的に得られる変性重合体又はその水添物はリチウムの残存量を40ppm以下にすることが一般に好ましいが、本発明においてはリチウム残存量が40ppmを超える場合、例えればリチウム残存量が41~300ppmにおいても良好な変性重合体が得られる。重合体中のリチウムの残存量は、原子吸光分光光度計を用いた原子吸光分光分析により測定することができる。

本発明において、第一工程の前或いはその終了後、第二工程及び/又は第三工程、或いはそれらの前後で脱灰処理を施すことによりリチウム等の金属成分を除去することもできる。

- 27 -

窒素ガス雰囲気下において、ステレン30重量部とテトラヒドロフラン0.3重量部を含むシクロヘキサン溶液にローナチルリチウムを0.08重量部添加し、70°Cで1時間重合した後、更に1,3-ブタジエン20重量部とステレン50重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70°Cで2時間重合した。得られた重合体はステレン含有量80重量%のA-B-A構造のブロック共重合体であつた。

#### (ブロック共重合体(A))

窒素ガス雰囲気下において、ステレン75重量部を含むシクロヘキサン溶液にローナチルリチウムを0.15重量部添加し、70°Cで1時間重合した後、1,3-ブタジエン25重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70°Cで2時間重合し、ステレン含有量75重量%のA-B構造のブロック共重合体を得た。

#### (ブロック共重合体(B))

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン15重量部とステレン20重量部を含むローヘキサン溶液にローナチルリチウムを0.07重量部添加

本発明の方法において、目的に応じて種々の添加剤を変性重合体又はその水添物に添加することができる。例えば、オイル等の軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、無機充填剤、有機繊維・無機繊維、カーボンブラックなどの補強剤、他の熱可塑性樹脂などが添加剤として使用できる。尚、これら添加剤は、第一工程以後のいずれかの工程で添加できる。本発明の方法により得られた重合体は、添加剤の添加による色調変化、例えば紫外線吸収剤の添加による黄変、顔料の添加による異常色調等の問題がないため、各種添加剤との組合せを広範囲に行なうことができる。

#### (実施例)

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。尚、実施例で使用したブロック共重合体は次のようにして製造した。得られたブロック共重合体(A)~(D)の重合体溶液の、重合体と溶媒との重量比はいずれも1:3であつた。

#### (ブロック共重合体(A))

- 28 -

サン溶液にローナチルリチウムを0.11重量部添加し、70°Cで2時間重合した後、さらに1,3-ブタジエン45重量部とステレン20重量部を含むローヘキサン溶液を加えて70°Cで2時間重合した。得られた重合体は、ステレン含有量40重量%のB-A-B-A構造のブロック共重合体であつた。

#### (ブロック共重合体(B))

窒素ガス雰囲気下において、ステレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液にローナチルリチウムを0.1重量部を添加し70°Cで1時間重合した後、イソブレン80重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して70°Cで2時間重合した。その後、更にステレン10重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70°Cで1時間重合した。得られた重合体は、ステレン含有量20重量%のA-B-A構造のブロック共重合体であつた。

#### (ブロック共重合体(C))

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン15重量部とステレン20重量部を含むローヘキサン溶液にローナチルリチウムを0.07重量部添加

- 29 -

-20-

- 30 -

し、70℃で2時間重合した後に1,3-ブタジエン15重量部とステレン50重量部を含むn-ヘキサン溶液及びローブチルリチウム0.02重量部を加えて70℃で2時間重合した。得られた重合体はステレン含有量70重量%のB-A-B-A構造のプロック共重合体とB-A構造のプロック共重合体からなる混合物であり、しかも得られた重合体溶液(重合体の濃度30重量%)は懸濁状であつた。

[プロック共重合体(B)]

窒素ガス雰囲気下において、1,3-ブタジエン80重量部とステレン20重量部を含むn-ヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.08重量部添加し、70℃で2時間重合した。得られた重合体はステレン含有量20重量%のB-A構造のプロック共重合体(重合体の濃度20重量%)であつた。

実施例1, 2及び比較例1, 2

前記で製造したプロック共重合体(A)の溶液に、重合に使用したローブチルリチウムに対して当モルの4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノンを反応

- 31 -

工程)。

次いで、上記で得られたクラム状変性プロック共重合体(A)の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約45重量%の含水クラムを得た。この含水クラムを1軸スクリュー押出機型水絞り機に送り、脱水した重合体を得た(第四工程)。その後、前記で得られた変性重合体を2軸1段ペント押出機に供給し、シリンドー温度200℃、スクリュー回転数約200回転/分、ペントの圧力約200mmHg絶対圧で押し出し、乾燥した(第五工程)。押出機先端からストランド状で得た変性重合体はカッターにてペレット状にした。結果を第1表に示した。

第1表に示した様に、本発明の方法で得られた変性プロック共重合体は透明性、色調、顔料着色性に優れるものであつた。

尚、実施例1においてガス状の炭酸ガスの代わりに炭酸水を用いる以外は実施例1と同様の方法により得た変性重合体のHazeは5.0%、色調は1.0でありガス状の炭酸ガスを用いる方が、透明

させ、重合体末端に該化合物の反応残基が結合した末端変性プロック共重合体の溶液を得た。この溶液に炭酸ガスをガス状態で添加し、充分混合した(第一工程)。溶液のpHは炭酸ガスの添加量で調整した。次に、プロック共重合体100重量部に対してオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを0.5重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)fosfaitを0.5重量部添加して充分混合した(第二工程)。

上記の変性プロック共重合体をステームストリッピングするに当り、クラム化剤として、α-(p-ノニルフェニル)-ω-ヒドロキシポリ(オキシエチレン)のジハイドロジエシリン酸エステルとモノハイドロジエシリン酸エステルとの混合物(ポリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として9~10)をストリッピング帯の水に対して30ppm用い、90~98℃の温度で溶媒を除去した。溶媒除去槽内のスラリー中の重合体クラムの濃度はいずれも約5重量%であつた(第三

- 32 -

性及び色調が良好であつた。

第1表

		炭酸ガス 添加後の 溶液のpH (注1)	脱水後の 含水率 (注2) (重量%)	乾燥後の 含水率 (注3) (重量%)	Haze (注4) (%)	色調 (注5) (%)	顔料 着色性 (注6)
実施例	1	6.1	20	0.04	4.5	0.7	○
	2	7.7	17	0.04	4.3	0.8	○
比較例	1	3.3	22	0.04	5.0	3.5	○
	2	10.6	18	0.04	6.1	4.5	×

(注1) 炭酸ガスを添加混合した後の重合体溶液の一部をサンプリングし、その溶液100gとpH 7.0の蒸留水100gとを充分混合した後、静置して二層分離した水層部分をpHメーター(岩城硝子株式会社製、ガラス電極式水素イオン濃度計)で測定した。

(注2) 脱水後の重合体中の含水量を示す。

(注3) 乾燥後の重合体中の含水量を示す。

(注4) 厚さ2mmの射出成形板を成形し、その透明性をJIS K 6714に準拠して測定した。尚、重合体中のビニル芳香族炭化水素含有量が60

- 33 -

-21-

- 34 -

重量%以下の場合には、厚さ2mmの圧縮成形板を用いた。

(注5) 日本電色工業株式会社製 ND-V6B型 総合視覚測定器により射出成形板又は圧縮成形板のb値を測定して色調を調べた。b値が大きい程みかけの黄色度が大きい。

(注6) 重合体にソルベントバイオレット13を1ppm添加し、30mmφ押出機で溶融混練後の色を目視判定した。

○：鮮やかな青色で、顔料本来の色調が発現されている。

×：くすんだ青色～青緑色で、顔料本来の色調が発現されていない。

#### 実施例3～7

第2表に示したプロック共重合体のリビングポリマーに、重合に使用したローブチルリチウムに對して当モルの末端処理剤を反応させた後、予めシクロヘキサンに溶解させた炭酸ガスを該溶液に添加し、充分混合した。溶液のpHは約7.3に調整した。次に、変性プロック共重合体100重量部

- 35 -

空ペントで50mmHg絶対圧まで減圧した。脱水後の含水率は第1ペントより重合体の一部をサンプリングして調べた。結果を第2表に示した。

尚、実施例7においては、ステームストリッピングにより得られた重合体を次の様にして乾燥した。含水率約50重量%のプロック共重合体例の変性物の含水クラムを1軸スクリュー押出機型水絞り機に送り、含水率約8重量%の脱水クラムを得た。その後、該含水クラムを1軸スクリュー型エキスパンダー乾燥機に送り多孔性クラムとした後、更に熱風乾燥機により乾燥を行つた。

以下余白

に対して、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレートを0.5重量部、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトを0.1重量部添加して充分混合した。

上記の変性プロック共重合体溶液をステームストリッピングするに際し、クラム化剤として第2表に示したもの用いた。溶媒除去槽内の温度は約85～95℃、スラリー中の重合体クラムの濃度は約10重量%であつた。

上記で得られたクラム状変性プロック共重合体の水分散スラリーを回転式スクリーンに送り、含水率約45重量%の含水クラムを得た。この含水クラムを、脱水と乾燥が同一装置内で実施できる2段スリット、2段ペント付2軸スクリュー型押出機に供給し、ペレット状のプロック共重合体を得た。使用した押出機はスクリュー径40%、L/D比3.5のものを用いた。押出条件は、シリンドー温度200℃、スクリュー回転数約200回転/分、第1ペントは開放とし減圧せず、第2ペントは真

- 36 -

第2表	実施例	実施例						
		3	4	5	6	7	(B)	(D)
プロック共重合体の種類	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)
末端処理剤	テトラグリジカル-1,3-ビスアミノメチル-2-ヒドロキシ-5-メチル-2-イミダゾリジン(注7)	N-メチルビロドン(注8)	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン(注9)	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン(注10)	アニザル(注11)	アニザル(注11)		
クラム化剤	添加量(注12)	50	100	20	1000	50		
脱水後の含水率(重量%)	3.5	6.3	5.4	4.0	9.5			
乾燥後の含水率(重量%)	0.03	0.04	0.03	0.03	0.4			
Haze(%)	1.9	6.8	6.5	3.3	9.2			
色調	0.4	1.3	0.6	0.4	1.8			
顔料着色性	○	○	○	○	○	○	○	○

- 37 -

-22-

- 38 -

(注7) 平均分子量が約2200、ポリオキシエチレン含有量が10重量%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのプロックポリマーを用いた。

(注8) ポリオキシエチレン単位が10個のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを用いた。

(注9) 平均分子量が約10000、ポリオキシエチレン含有量が80重量%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのプロックポリマーを用いた。

(注10) 平均分子量が約3300、ポリオキシエチレン含有量が40重量%のポリオキシエチレンとポリオキシプロピレンとのプロックポリマーを用いた。

(注11) ジイソブチレンと無水マレイン酸との共重合体の加水分解物のナトリウム塩を用いた。

(注12) ストリッピング帯の水に対する添加重量(単位ppm)を示す。

- 39 -

pHは約7.5に調整した。その後、該重合体の溶液にペンタエリスリチルテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシエニル)プロピオネート]を水添変性プロック共重合体100重量部に対して0.1重量部添加した。

上記の水添変性プロック共重合体溶液をステムストリッピングするに際し、クラム化剤としてα-ドデシル-ω-ヒドロキシポリ(オキシエチレン)のジハイドロジエンリン酸エステルとモノハイドロジエンリン酸エステルとの混合物(ポリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として4~5)をストリッピング帯の水に対して50ppm用い、90~95℃の温度で溶媒を除去した。溶媒除去槽内のスラリー中の重合体クラムの濃度は約8重量%であつた。

得られた含水クラムを、実施例3~6と同様の方法により脱水・乾燥処理を行ない、Haze 4.5%、色調0.7で、顔料着色性の良好な水添変性プロック共重合体を得た。

#### 実施例8

窒素ガス雰囲気下において、ステレン15重量部とテトラメチルエチレンジアミン0.06重量部を含むシクロヘキサン溶液にn-ブチルリチウムを0.06重量部添加し、70℃で1時間重合した後、1,3-ブタジエン70重量部を含むシクロヘキサン溶液を添加して70℃で2時間重合した。その後、更にステレン15重量部を含むシクロヘキサン溶液を加えて70℃で1時間重合した。得られた重合体は、ステレン含有量30重量%のA-B-A構造のプロック共重合体であつた。

このプロック共重合体の溶液に、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して1.5倍モルのエチレンオキサイドを反応させ、重合体末端に該化合物が結合した変性プロック共重合体の溶液を得た。

次に、上記で得られた変性プロック共重合体を特開昭52-41690号公報記載のロジウム系水添触媒で水添し、ブタジエン部の水添率が98%の水添変性プロック共重合体を得た。この溶液に炭酸ガスをガス状態で添加し、充分混合した。溶液の

- 40 -

#### 実施例9

窒素ガス雰囲気下において1,3-ブタジエン100重量部を含むn-ヘキサンにn-ブチルリチウムを0.05重量部添加し70℃で4時間重合した。得られたポリブタジエンの溶液に、重合に使用したn-ブチルリチウムに対して当モルのN-メチル-ε-カプロラクタムを反応させた後、炭酸ガスをガス状態で添加し、充分混合して溶液のpHを約7.2に調整した。次に、変性ポリブタジエン100重量部に対して2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアシン0.1重量部を添加した。

クラム化剤として、α-ドデシル-ω-ヒドロキシポリ(オキシエチレン)のジハイドロジエンリン酸エステルとモノハイドロジエンリン酸エステルとの混合物(ポリ(オキシエチレン)のオキシエチレン単位は平均値として2)をストリッピング帯の水に対して10ppm用いる以外は実施例7と同様の方法により上記方法で得た変性ポリブタ

ジエンのヨー・ヘキサン溶液をステームストリッピングした。

上記で得られたクラム状重合体を実施例 7 と同様の方法により脱水・乾燥を行ない、透明性、色調の良好な変性ポリブタジエンを得た。

#### 実施例 10

窒素ガス雰囲気下においてステレンを含むジクロヘキサン溶液にヨーナチルリチウムを添加し、70℃で2時間重合して重量平均分子量が約20万のポリステレンを得た。得られた重合体溶液に、重合に使用したヨーナチルリチウムに対して当モルのベンズアルデヒドを反応させた後、炭酸ガスをガス状態で添加し、充分混合して溶液のpHを約7.9に調整した。次に、重合体100重量部に対して0.5重量部のオクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを添加し、実施例3と同様の方法によりステームストリッピング、脱水及び乾燥を行ない、透明性、色調、顔料着色性に優れた変性ポリステレンを得た。

- 43 -

#### 〔効果〕

本発明の方法で得られた変性重合体又はその水添物は、透明で色調、顔料の添加による着色性に優れるためその特徴を生かして、シート、フィルム、各種形状の射出成形品、中空成形品、圧空成形品、真空成形品等多種多様の成形品として活用できる他、各種熱可塑性樹脂の改質材、履物の素材、粘着剤・接着剤の素材、アスファルトの改質材、電線ケーブルの素材、加硫ゴム用素材、加硫ゴムの改質材、家電製品、自動車部品・工業部品、家庭用品・玩具等の素材などに利用できる。又、本発明の方法は、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのプロック共重合体の変性物の他、共役ジエン重合体の変性物、ビニル芳香族炭化水素重合体共役ジエンとビニル芳香族炭化水素とのランダム共重合体の変性物等にも利用できる。

特許出願人 旭化成工業株式会社

- 44 -